Ueber

Amido- und Oxyphenanthrenchinone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg

vorgelegt von

Peter Meyer

aus Crefeld.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1886.

Dem Andenken

meiner theuern Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0028

Eine Reihe von Oxyderivaten des Anthrachinons gibt bekanntlich mit Beizen sehr schöne und besonders ächte Farben und verleiht dadurch dem Anthracen eine ganz hervorragende technische Bedeutung.

Bald nachdem infolge der Entdeckung dieser so werthvollen Anthracenabkömmlinge eine neue und grossartige Industrie, die Alizarinindustrie in's Leben getreten, und die hochsiedenden Antheile des Steinkohlentheers nunmehr sorgfältig auf Anthracen verarbeitet wurden, fand man als steten Begleiter dieses Kohlenwasserstoffs im Theer einen mit ihm isomeren Körper, das Phenanthren.

Dieser eben wegen seiner Isomerie mit dem Anthracen so sehr interessante Kohlenwasserstoff ist nun seither schon des öfteren Gegenstand der chemischen Forschung gewesen. Die zahlreichen Arbeiten von Fittig und Ostermayer[1]), Graebe[2]), Anschütz und Japp[3]), G. Schultz[4]), Anschütz und G. Schultz[5]), Japp[6]) haben die Frage nach der Constitution des Phenanthrens zum vollständigen Abschluss gebracht, und durch diese Untersuchungen sind bereits viele Derivate des Kohlenwasserstoffs bekannt geworden, welche mit entsprechenden Anthracenabkömmlingen in Parallele gestellt werden können. Zu einem irgendwie durchgreifenden Vergleich der beiden so interessanten isomeren Körper reicht indess unsere bisherige Kenntniss der Deri-

---

1) Ann. Chem. (1873) **166**, 361.
2) Ann. Chem. (1873) **167**, 131.
3) Berl. Ber. (1878) **11**, 211.
4) Ann. Chem. (1879) **196**, 1 und (1880) **203**, 95.
5) Ann. Chem. (1879) **196**, 32.
6) J. chem. soc. (1880) 83 u. 663.

vate des Phenanthrens bei weitem nicht aus. Die Phenanthrenchemie ist bis jetzt ungleich weniger entwickelt wie die Anthracenchemie. Gerade den eingangs erwähnten, wichtigsten Anthracenabkömmlingen, den zahlreichen Oxyanthrachinonen steht nur ein einziges Oxychinon des Phenanthrens, das Monooxyphenanthrenchinon von v. Siemienski gegenüber, und es erschien daher als ein besonders lohnendes Problem, die Darstellung neuer Oxyphenanthrenchinone und womöglich eines dem Alizarin isomeren Dioxyphenanthrenchinons zu versuchen.

Bevor ich nun zeige, auf welchem Wege mir die Lösung dieser Aufgabe gelungen, will ich in Kürze auf die Versuche zurückgehen, welche man bisher mit oder ohne Erfolg angestellt hat, um zu den gedachten Phenanthrenderivaten zu gelangen.

Schon mehrere der gleichzeitigen Entdecker des Phenanthrens hatten gehofft, das Phenanthrenchinon durch der Alizarinsynthese analoge Reactionen in ein Dioxyphenanthrenchinon überführen zu können. Graebe[1]) verwandte dazu eine Disulfosäure und Hayduck[2]) ein Bibromsubstitutionsprodukt des Phenanthrenchinons. Beide Chemiker erreichten aber ihren Zweck nicht; nach den Untersuchungen von Friedländer[3]) erleidet das Molekül des Phenanthrenchinons durch das schmelzende Kalihydrat analog dem Benzil eine vollständige Umwandlung und zwar, indem zunächst Diphenylenglycolsäure gebildet wird, und dann aus dieser Fluorenalkohol, Diphenylenketon und zuletzt o-Phenylbenzoësäure entstehen.

Ein günstigeres Resultat ergaben indess durch v. Siemienski[4]) vor mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche.

Von dem richtigen Gedanken ausgehend, dass das Hydroxyl eines Phenols durch vorherige Acetylirung gegen Oxydation geschützt werden könne, stellte v. Siemienski

---

1) Ann. Chem. (1873) **167**, 143.
2) Ann. Chem. (1873) **167**, 185.
3) Berl. Ber. (1877) **10**, 125 u. 534.
4) Dessen Inauguraldissertation. Dresden 1881.

aus der Phenanthrenmonosulfosäure von Graebe [1]) das bereits von Rehs [2]) beschriebene Phenanthrol dar, acetylirte dieses und unterwarf dann das Acetylphenanthrol der Oxydation mit Chromsäure. Das Oxydationsprodukt reinigte er durch Behandlung desselben mit Natriumdisulfitlösung und Zersetzung der Oxychinondoppelverbindung mit Salzsäure, und es gelang ihm so, das erste Oxyderivat des Phenanthrenchinons, das bereits genannte Monooxyphenanthrenchinon zu erhalten. Die Ausbeuten an reinem Oxychinon waren bei diesem immerhin sehr umständlichen und mühsamen Verfahren indess nur äusserst mangelhaft.

v. Siemienski versuchte dann weiter, eine von ihm dargestellte

Bromphenanthrenmonosulfosäure $C_{12}H_7(SO_3H)\begin{matrix}-CBr\\ \|\\ -CH\end{matrix}$

in ein Bromphenanthrol überzuführen, um von diesem aus auf gleichem Wege, wie beim Phenanthrol, zu einem mit dem bereits erhaltenen Oxychinon isomeren oder auch identischen Körper zu gelangen. Beim Verschmelzen der Sulfosäure mit Kalihydrat wurde jedoch wider Erwarten [3]) auch das Bromatom eliminirt und der entstandene Körper, wahrscheinlich Dioxyphenanthren: $C_{12}H_7(OH)\begin{matrix}-COH\\ \|\\ -CH\end{matrix}$ erwies sich als so unbeständig, dass er weder direkt zu fassen war, noch durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in ein brauchbares Produkt umgewandelt werden konnte.

Anstatt nun nach der Methode v. Siemienski's die Darstellung anderer Phenanthrole zu versuchen und solche nachträglich zu den entsprechenden Derivaten des Phenan-

---

1) Ann. Chem. (1873) 167, 152.

2) Berl. Ber. (1877) 10, 1252.

3) Das Ausgangsprodukt für die Bromphenanthrenmonosulfosäure, das Bromphenanthren von Hayduck [Ann. Chem. (1873) **167**, 181] ist nach den Angaben von Anschütz [Berl. Ber. (1878) **11**, 1217] ein sehr beständiger Körper; das Bromatom wird selbst bei einer Temperatur von 300° durch schmelzendes Alkali noch nicht herausgenommen. Durch Oxydation wird es in Phenanthrenchinon übergeführt.

threnchinons zu oxydiren, wählte ich wieder Abkömmlinge des Phenanthrenchinons selbst als Ausgangskörper.

Nitrophenanthrenchinone sollten zuerst reducirt und die auf diese Weise zu erhaltenden, ebenfalls noch nicht bekannten Amidophenanthrenchinone alsdann mittelst der Diazoverbindungen in Oxychinone umgewandelt werden.

Der Weg führte zum gewünschten Ziele.

Bei Anwendung des geeigneten Reductionsmittels lassen sich die Nitrophenanthrenchinone glatt in die Amidochinone überführen, und der Prozess der Diazotirung und nachfolgenden Zersetzung der Diazoverbindungen verläuft bei sorgfältigem Arbeiten ebenso glatt.

Die Reduction eines nitrirten Phenanthrenchinons, speciell des Dinitrochinons ist schon mehrfach versucht worden, ohne indess zu einem irgendwie gut charakterisirten Körper zu führen.

Graebe reducirte das von ihm dargestellte Dinitrophenanthrenchinon [1]) mit Schwefelnatrium und erhielt dabei einen Körper, den er für Diamidohydrophenanthrenchinon ansah. G. Schultz [2]), welcher denselben Nitrokörper mit den verschiedensten Reductionsmitteln behandelte, erhielt durch Schwefelammonium das gleiche Reductionsprodukt wie Graebe und verwandelte dasselbe durch Natronkalk in Diamidofluoren; bei Anwendung von Zinnchlorür hingegen gelangte er zu einem scharlachrothen Körper und durch Einwirkung desselben Reductionsmittels auf die alkoholische Lösung des Nitrochinons erhielt er eine prächtig violette Lösung.

Meine Reductionsversuche mit nitrirten Phenanthrenchinonen schliessen sich nun eng an die Untersuchungen von Strasburger.

Dieser hat in seiner Inauguraldissertation für das Mononitrophenanthrenchinon von Anschütz und Schultz [3]) den Nachweis geliefert, dass die Nitrogruppe dieses Körpers zur Bindungsstelle der beiden Phenylenreste die Parastellung

---

1) Ann. Chem. (1873) **167**, 144.
2) Ann. Chem. (1880) **203**, 108.
3) Berl. Ber. (1876) **9**, 1404.

einnimmt, und zwar gelang ihm dieses einfach dadurch, dass er das genannte Nitrochinon durch weiteres Nitriren in das α-Dinitrophenanthrenchinon von Graebe überführte, für welches Schultz[1]) durch Zurückführung auf Benzidin dargethan hat, dass beiden Nitrogruppen die Parastellung zur Bindungsstelle der Phenylenreste zukommt.

Weil also einerseits diese beiden Nitrophenanthrenchinone in ihrer Constitution scharf erkannt sind, und auch andererseits ihre Reindarstellung die wenigsten Schwierigkeiten verursacht, wählte ich dieselben als Ausgangskörper zu meinen Untersuchungen.

Als Rohmaterial zur Gewinnung des Phenanthrenchinons diente mir eine grössere Quantität Anthracenrückstände, welche ich der Güte des Herrn Dr. Wedler in der Theerdestillerie „Clarenburg“ bei Wesseling a./Rhein verdanke.

Diese Rückstände, schmutzig grün gefärbte Kuchen, wurden nach der von Anschütz und Schultz[2]) angegebenen Methode zunächst nach dem Gewicht fraktionirt, die Fraktionen von 320—345° durch Absaugen von Oel möglichst befreit, darauf aus Alkohol umkrystallisirt und die so gewonnenen, nur noch schwach gelb gefärbten Portionen von Rohphenanthren alsdann in grossen, emaillirten Eisenschalen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt. Das fein gepulverte Oxydationsprodukt wurde wiederholt mit warmer Natriumbisulfitlösung extrahirt und die filtrirte Lösung der Phenanthrenchinondoppelverbindung schliesslich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wobei sich das Phenanthrenchinon in sofort zur Weiterverarbeitung geeignetem Zustande ausschied.

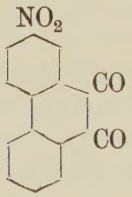
Indem ich mich bei der Darstellung der beiden Nitrochinone in Betreff der Einzelheiten streng an die von Anschütz, Schultz und Strasburger gegebenen Vorschriften hielt, gelang es mir, beim Mononitrochinon die Ausbeute an richtig schmelzendem Produkt bis auf 58% und beim Dinitrochinon bis auf 50% vom angewandten Phenanthrenchinon zu steigern.

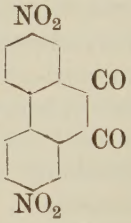
---

1) Ann. Chem. (1880) **203**, 108.
2) Ann. Chem. (1879) **196**, 34.

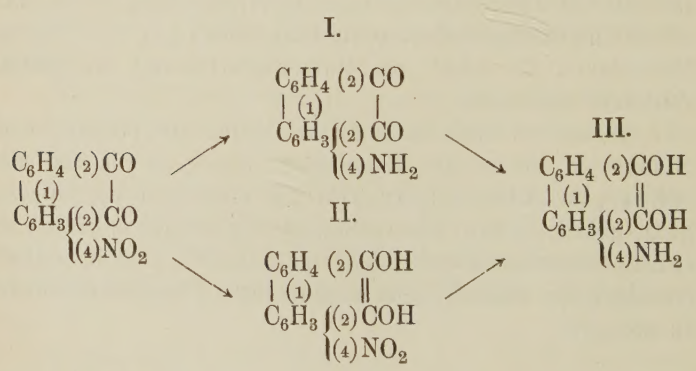
Ehe ich nun dazu übergehe, die aus den beiden Nitrophenanthrenchinonen erhaltenen Reductionsprodukte und deren Umwandlungen zu beschreiben, will ich kurz darlegen, in welcher Weise nitrirte Phenanthrenchinone überhaupt durch Reduction verändert werden können.

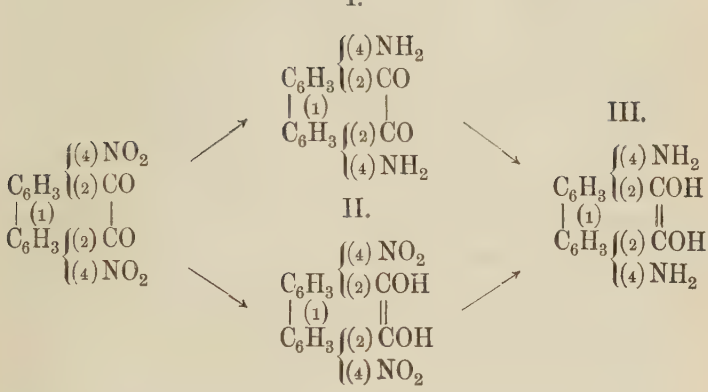
Betrachtet man die beiden, zur Untersuchung ausgewählten Nitrophenanthrenchinonen zu Grunde liegenden Formelschemata:





so erkennt man, dass eine Reduction dieser Körper auf dreierlei Art erfolgen kann, und zwar muss dieselbe, je nachdem sie sich nur auf die Chinonsauerstoffe, oder auf die Nitrogruppen oder endlich auf die Chinon- und Nitrogruppen zugleich erstreckt, bei jedem einzelnen Nitrokörper zu mindestens drei verschiedenen Reductionsprodukten führen können.





Die obigen Schemata zeigen ferner, dass der Entstehung der Endprodukte, Körper der Formeln III, entweder die Bildung von Körpern der Formeln I oder derjenigen der Formeln II vorausgeht, mit andern Worten, dass die Reduction der nitrirten Phenanthrenchinone entweder über I oder über II nach III verlaufen kann.

Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure als Reductionsmittel ist es mir nun gelungen, die den Formeln I und III entsprechenden Körper in der durch die Pfeile angedeuteten Aufeinanderfolge in glatter Weise aus den Nitrochinonen zu erhalten, woraus hervorgeht, dass die Reduction durch dieses Reductionsmittel über I nach III verläuft.

Die Darstellung von Reductionsprodukten der Formeln II ist hingegen bis jetzt gescheitert. Dasjenige Reductionsmittel, das am wahrscheinlichsten zu Körpern dieser Art führen könnte, die schweflige Säure, bewirkte zwar sehr leicht eine Veränderung in den Lösungen der Nitrochinone; die durch Wasser abgeschiedenen oder mit Aether extrahirten Reactionsprodukte waren indess so unbeständig, dass ich von einem eingehenden Studium derselben einstweilen Abstand nahm.

Die Reduction eines nitrirten Phenanthrenchinons durch Zinn und Salzsäure geht also in der Weise vor sich, dass zuerst die Nitrogruppe und dann erst der Chinonsauerstoff

reducirt wird. Wenn es nun auch keine besonderen Schwierigkeiten macht, die Einwirkung des genannten Reductionsmittels hierbei so zu leiten, dass die Chinongruppen intact bleiben, so ist es doch für die Gewinnung der Amidophenanthrenchinone, also der ersten Reductionsprodukte zweckmässiger, zunächst die Endprodukte, die Amidohydrochinone darzustellen und diese dann nachher zu oxydiren; denn will man jene Körper auf dem directen Wege erhalten, so ist man genöthigt, die Reduction zu unterbrechen, bevor überhaupt alles Nitrochinon angegriffen ist und erhält infolge dessen nur mangelhafte Ausbeuten.

In fast theoretischer Menge erhält man die neuen Körper bei folgendem Verfahren:

Das möglichst fein gepulverte Nitrochinon, Mono- oder Dinitrophenanthrenchinon — die Beschreibung gilt für beide Körper — wird in einem Kolben mit conc. Salzsäure bis zum Kochen erhitzt und dann das Zinn in Form von Feilspähnen oder noch besser in Pulverform nach und nach eingetragen. Indem man die Salzsäure stets im Sieden erhält und häufiger den Kolben schüttelt, geht alsbald das rothgelbe Mononitrophenanthrenchinon in einen ziegelrothen und das gelbe Dinitrophenanthrenchinon in einen mehr gelbrothen, in der Salzsäure schwerlöslichen Körper über. Bei weiterem Kochen aber verschwinden allmählich diese Färbungen, und man erhält schliesslich in beiden Fällen einen Brei von weissen Nädelchen, welche die salzsauren Salze der Amidohydrophenanthrenchinone sind. Durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen bringt man nun Alles in Lösung, filtrirt vom Zinn ab und überlässt, im Falle es sich um die Darstellung der salzsauren Amidohydrochinone handelt, die Flüssigkeit der Krystallisation. Will man dagegen die salzsauren Amidochinone bereiten, so versetzt man die noch heisse filtrirte Flüssigkeit im Ueberschuss mit Eisenchlorid — oder Kaliumbichromatlösung, worauf sich die salzsauren Amidochinone bei geeigneter Concentration sofort in hübschen rothen, bezw. gelbrothen Krystallschüppchen abscheiden.

Die Beschreibung der aus den Nitrochinonen erhaltenen neuen Körper zerfällt nun naturgemäss in zwei Theile:

I. Die aus dem p-Mononitrophenanthrenchinon erhaltenen Substanzen:

1) Salzsaures p-Monoamido-hydrophenanthrenchinon.
2) Triacetyl-p-Monoamido-hydrophenanthrenchinon.
3) Salzsaures p-Monoamido-phenanthrenchinon.
4) p-Monoamido-phenanthrenchinon.
5) p-Monoxy-phenanthrenchinon.
6) p-Acetoxy-phenanthrenchinon.

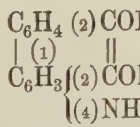
II. Die aus dem p-Dinitrophenanthrenchinon dargestellten Verbindungen:

1) Salzsaures p-Diamido-hydrophenanthrenchinon.
2) Tetracetyl-p-Diamido-hydrophenanthrenchinon.
3) Salzsaures p-Diamido-phenanthrenchinon.
4) p-Diamido-phenanthrenchinon.
5) p-Dioxy-phenanthrenchinon.
6) p-Diacetoxy-phenanthrenchinon.

Beschreibender Theil.

I.

Salzsaures p-Monoamido-hydrophenanthrenchinon.



Die aus der verdünnten salzsauren Lösung auskrystallisirten weissen Nadeln lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren und Auswaschen mit Salzsäure vollständig vom anhaftenden Zinn befreien.

Eine Chlorbestimmung des längere Zeit im Vacuum über Natronkalk getrockneten Salzes lieferte folgendes Resultat:

0,5440 gr Substanz gaben 0,2980 gr Ag Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl = 13,57 %	13, 55 %.

Das Salz ist im trocknen Zustande an der Luft ziemlich beständig; erst ganz allmählich nehmen die weissen Nadeln eine gelbe Färbung an. Auf eine Temperatur von 78—80° erhitzt, zersetzt es sich noch nicht. In Wasser ist es leicht löslich, zersetzt sich aber in dieser Lösung in der Kälte langsam und rasch beim Erhitzen oder Durchleiten von Luft, wobei zunächst eine rothviolette Färbung auftritt, und später, bei geeigneter Concentration, blauviolette Nädelchen auskrystallisiren. Mit Alkali oder Ammoniak übergossen, entsteht zunächst eine prächtig grüne Lösung, diese wird aber sehr schnell rothviolett und scheidet dann ebenfalls die violetten Nädelchen aus, welche das im Nachfolgenden beschriebene p-Monoamidophenanthrenchinon sind.

Die freie Hydrobase ist also sehr unbeständig; die beiden an die Chinongruppen angelagerten Wasserstoffatome werden durch Oxydation sehr schnell abgespalten unter Bildung des Amidochinons.

Dass in der beschriebenen Verbindung thatsächlich das salzsaure Salz eines amidirten Hydrophenanthrenchinons vorliegt, geht auch unzweifelhaft daraus hervor, dass dieselbe durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100° unter Salzsäureabspaltung glatt in ein Triacetylderivat übergeführt werden kann.

Triacetyl-p-Monoamido-hydrophenanthrenchinon.

$$\begin{array}{l} C_6H_4\,(2)\,CO\,(CH_3.CO) \\ \;|\;(1) \qquad\;\; \| \\ C_6H_3\left\{\begin{array}{l}(2)\,CO(CH_3.CO) \\ (4)NH(CH_3.CO).\end{array}\right. \end{array}$$

Dasselbe stellt aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, weisse flache Nädelchen dar, welche bei 204—205° unter Zersetzung schmelzen.

Die wegen ihrer Schwerverbrennlichkeit mit Kaliumbichromat und pulverigem Kupferoxyd ausgeführte Elementaranalyse der Acetylverbindung lieferte folgende Zahlen:

0,2310 gr Substanz verbrannten zu 0,5771 gr CO_2
und 0,1102 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_5N$:	Gefunden:
C = 68,37%	68,13%
H = 4,84%	5,28%.

Die Triacetylverbindung ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol oder Eisessig in der Wärme ziemlich leicht löslich. Conc. Schwefelsäure löst sie sofort mit braungrüner Farbe; giesst man diese Lösung in Wasser, so scheiden sich rosarothe Flocken aus. Auch durch Kochen mit Salzsäure entstehen diese Flocken.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Acetylverbindung gegen Alkali.

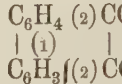
Concentrirte wie verdünnte Natronlauge verwandeln dieselbe zunächst in grüne Flocken, welche beim Schütteln rosaroth werden. Beim ruhigen Stehen wird die grüne Farbe regenerirt und durch abermaliges Schütteln die rothe wieder hervorgerufen. Hat man dieses Farbenspiel öfter wiederholt, oder leitet man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, so bleibt die rosarothe Färbung schliesslich beständig. Erhitzt man jetzt, oder setzt man Alkali in grossem Ueberschuss hinzu, so geht Alles farblos in Lösung.

Diese merkwürdigen Erscheinungen lassen sich vielleicht ähnlich deuten, wie das Verhalten des Hydrophenanthrenchinons gegen Alkali [1]). Beim Erwärmen der Acetylverbindung mit Alkohol und Schwefelsäure wird Essigäther entwickelt.

---

1) Vergl. Graebe, Ann. Chem. (1873) 167, 148.

Salzsaures p-Monoamido-phenanthrenchinon.



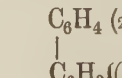
Die Darstellungsweise dieses Salzes aus der Lösung des salzsauren p-Monoamido-hydrochinons wurde schon angegeben. Die ausgeschiedenen rothen Kryställchen werden durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, in welcher sie in der Kälte kaum löslich sind, möglichst von Zinn und Eisen resp. Chrom befreit und dann durch Kochen mit viel verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in hübschen, federförmig gruppirten, rothen Nädelchen aus.

Ueber Natronkalk im Vacuum getrocknet, wurden bei der Chlorbestimmung aus 0,3150 gr Substanz 0,1730 gr AgCl erhalten.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2NCl$:	Gefunden:
Cl = 13,68%	13,58%.

Das salzsaure p-Monoamido-phenanthrenchinon wird schon in der Kälte durch Wasser vollständig zerlegt in freie Salzsäure und die Base:

p-Monoamido-phenanthrenchinon.



Um das Arbeiten mit zu grossen Flüssigkeitsmengen zu vermeiden und auch zur Erreichung einer guten Ausbeute [1]) an reiner Base, ist es zweckmässig, die Zerlegung

1) Bei der Zerlegung des Salzes durch Wasser allein bildet sich leicht ein schmutzig violetter Schlamm, aus welchem sich durch Umkrystallisiren nur spärliche Ausbeuten an reiner Base erhalten lassen.

des Salzes nicht mit Wasser, sondern mit Ammoniak vorzunehmen. Man spült das Salz mit wenig Wasser in einen Kolben, gibt das Ammoniak zu, erwärmt kurze Zeit unter Umschütteln und bringt dann durch Zusatz von Alkohol und Kochen am Rückflusskühler die ausgeschiedene Base in Lösung.

Hat sich nicht Alles gelöst, so filtrirt man vom Ungelösten ab und wiederholt das Auskochen mit Alkohol von neuem, bis zuletzt Alles in Lösung geht.

Aus den tief violetten Lösungen scheidet die Base sich dann beim Erkalten in hübschen violetten Nadeln aus, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analysen der aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirten Verbindung ergaben auf die umstehende Formel stimmende Zahlen.

I. 0,2254 gr Subst. verbrannten zu 0,6210 gr CO_2 und 0,0932 gr H_2O.

II. 0,1845 gr Subst. verbrannten zu 0,5090 gr CO_2 und 0,1845 gr H_2O.

III. 0,2842 gr Subst. lieferten bei 758 mm Barometerstand und 24,0° C. 17,0 cbcm Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2N$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 75,33 %	75,11	75,23	—
H = 4,03 „	4,56	4,44	—
N = 6,28 „	—	—	6,68.

Das p-Monoamido-phenanthrenchinon ist in Alkohol und Aether in der Kälte wenig, dagegen in der Wärme ziemlich leicht löslich. Die alkoholische Lösung ist dunkelblauviolett, die ätherische rothviolett. Auch in heissem Wasser ist es nicht unbeträchtlich löslich.

Das salpetersaure Salz und das schwefelsaure Salz sind dem salzsauren Salz vollkommen ähnlich. Beide Salze haben dieselbe rothe Farbe, und sind gegen Wasser ebenso unbeständig, wie das beschriebene salzsaure Salz.

Eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Alkali nimmt das Monoamidochinon mit Leichtigkeit auf.

Auf Zusatz von Säure scheidet sich nach einiger Zeit das Salz des Amidohydrochinons in haarfeinen, langen Nadeln aus.

p-Monoxy-phenanthrenchinon.

(p-Phenanthrolchinon.)

Das p-Monoamido-phenanthrenchinon lässt sich durch die Diazoverbindung leicht und quantitativ in das entsprechende Hydroxylderivat des Phenanthrenchinons überführen, wenn man nach folgender Methode arbeitet.

Die freie Base oder das durch Umkrystallisiren gereinigte salzsaure oder schwefelsaure Salz wird mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zu einem äusserst feinen Brei verrieben und dieser alsdann mit so viel Wasser verdünnt, dass das fein vertheilte Salz sich wieder in freie Base und Säure zerlegt. Unter fortwährendem Umrühren giesst man nun soviel einer Lösung von salpetrigsaurem Natron hinzu, bis deutlicher Geruch nach salpetriger Säure auftritt. War das Salz genügend fein vertheilt, so erhält man eine vollständig klare, gelbe Flüssigkeit. Diese wird nun mit dem 2—3fachen Volumen Wasser verdünnt und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure einige Zeit gekocht, wobei unter stürmischer Stickstoffentwickelung eine vorübergehende schmutzigrothe Trübung auftritt und zuletzt eine fast klare, tief roth gefärbte Lösung entsteht. Die heisse Flüssigkeit wird jetzt rasch filtrirt und scheidet dann beim Erkalten das Phenanthrolchinon in feinen, braunrothen Nädelchen aus.

Das auf diese Weise erhaltene Präparat ist meistens von vornherein chemisch rein.

Zur Analyse wurde es einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

I. 0,1279 gr Subst. ergaben 0,3506 gr CO_2 und 0,0462 gr H_2O.
II. 0,1351 gr Subst. ergaben 0,3706 gr CO_2 und 0,0477 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_3$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 75, 0%	74,74%	74,81%
H = 3,57%	3,98%	3,92%.

Auch diese Analysen mussten mit Kaliumbichromat und pulverigem Kupferoxyd ausgeführt werden. Zahlreiche nach anderen Methoden ausgeführte Verbrennungen, worunter auch solche mit Bleichromat, ergaben bei stets richtigen Zahlen für Wasserstoff im Kohlenstoff ein Deficit bis zu 4%.

Die vorhin erwähnte gelbe Diazolösung gibt mit Phenolen und deren Sulfosäuren tropaeolinartige Verbindungen, welche indess keine oder nur schwach färbende Eigenschaften besitzen. Besonders hervorzuheben von diesen Azokörpern ist die Combination des Diazids mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, der Schäffer'schen Säure, welche sich nach Vermischen der Lösungen molekülarer Mengen beider Componenten bei Zusatz von Kochsalzlösung in hübschen, gelbrothen, flachen Nadeln ausscheidet.

Eigenschaften und Verhalten des p-Phenanthrolchinons.

Der Körper zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei hoher Temperatur. Vorsichtig erhitzt, sublimirt er fast ohne Verkohlung in feinen, braunrothen, mikroskopischen Nädelchen.

In Alkohol und Eisessig ist er in der Kälte ziemlich, in der Wärme leicht, in Aether dagegen nur schwer löslich. Auch in heissem Wasser ist er ziemlich löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich verdünnter Alkokol am besten. In Natronlauge löst er sich mit gelbgrüner, in Ammoniak mit rothvioletter Farbe und fällt bei Zusatz von Säure unverändert aus. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine olivengrüne Lösung, aus welcher durch Verdünnen mit Wasser ebenfalls der unveränderte Körper ausfällt.

Die meisten dieser Eigenschaften zeigen, dass das p-Monoxy-phenanthrenchinon sicher verschieden ist von dem Phenanthrolchinon, welches v. Siemienski dargestellt hat; dieses löste sich in Alkali mit schön dunkelrother Farbe und lieferte bei der Sublimation lange, dem Alizarin ähnlich aussehende Nadeln.

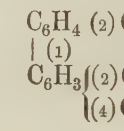
Als ein wahres Chinon wird der Oxykörper auch von Natriumdisulfitlösung sehr leicht aufgenommen und aus dieser Auflösung durch Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Irgend welche färbende Eigenschaften besitzt das p-Monoxy-phenanthrenchinon nach keiner Richtung. Weder direct noch durch Vermittlung von Beizen gelingt es, Seide, Wolle oder Baumwolle auch nur in etwa anzufärben.

Wie das Phenanthrenchinon [1]), so gibt auch das p-Phenanthrolchinon mit Phenylhydrazin ein Condensationsprodukt. Setzt man zu der alkoholischen oder Eisessiglösung eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so scheiden sich nach kurzer Zeit hellrothe Flocken aus, welche sich in conc. Schwefelsäure mit prachtvoll rothvioletter Farbe lösen.

Mit Anilin hingegen scheint der Oxykörper keine Verbindung einzugehen.

p-Acetoxy-phenanthrenchinon.



Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° wird das p-Oxy-phenanthrenchinon leicht in eine Acetylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in rothgelben, flachen Nadeln, welche bei 205—210° unter Zersetzung schmelzen.

Eine Elementaranalyse führte zu folgenden Werthen:

0,2055 gr Subst. verbrannten zu 0,5420 gr CO_2 und 0,0730 gr H_2O.

---

1) Vergl. Zincke Berl. Ber. (1883) **16**, 1563.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C = 72,18%	72,02%
H = 3,75%	3,94%.

II.

Salzsaures p-Diamido-hydrophenanthrenchinon.

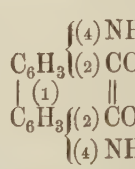
Die Reindarstellung dieses Salzes ist wegen der leicht eintretenden Oxydation zu p-Diamidophenanthrenchinon etwas erschwert. Bei raschem Arbeiten aber gelingt es auch hier durch Umkrystallisiren aus Salzsäure und Auswaschen damit zinnfreie, weisse Nadeln zu erhalten, welche oft bis zu Centimeterlänge anschiessen. Beim Trocknen derselben über Natronkalk oder Schwefelsäure findet jedoch stets unter Schwärzung der Substanz etwas Salzsäureverlust statt, weshalb denn auch die Chlorbestimmung nicht besonders gut ausfallen konnte.

0,4289 gr Subst. lieferten 0,3822 gr AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 22,68%	22,03%.

In wässeriger Lösung ist das Salz noch unbeständiger wie das salzsaure p-Monoamido-hydrochinon. Setzt man zu der Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure Natron oder Ammoniak, so wird dieselbe zuerst schön grün, dann blauviolett und zuletzt scheiden sich schwarzviolette Nädelchen von p-Diamido-phenanthrenchinon aus. Beim Erhitzen des salzsauren p-Diamido-hydrochinons mit Essigsäureanhydrid auf 100° entsteht:

Tetracetyl-p-diamido-hydrophenanthrenchinon.



Dasselbe bildet feine weisse Nädelchen, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Eisessig ziemlich schwerlöslich sind und beim Erhitzen auf 300° noch keinen Schmelzpunkt zeigen.

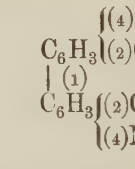
Die Analyse der aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirten Verbindung bestätigt die obige Zusammensetzung.

0,1919 gr Subst. verbrannten zu 0,4539 gr CO_2 und 0,0888 gr H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_6N_2$:	Gefunden:
C = 64,70 %	64,51 %
H = 4,90 %	5,10 %.

Die Tetracetylverbindung reagirt mit Alkali unter ähnlichen Erscheinungen wie die Triacetylverbindung des Monoamido-hydrochinons. Zunächst entstehen dunkelgrüne Flocken; diese werden beim Schütteln oder längeren Stehen an der Luft violett und gehen zuletzt, wenn das Alkali hinreichend concentrirt ist, farblos in Lösung.

Salzsaures p-Diamido-phenanthrenchinon.



Die Reinigung des mit Eisenchlorid- oder Kaliumbichromatlösung aus der Lösung des salzsauren Diamidohydrochinons abgeschiedenen Salzes geschieht auf gleiche Weise wie es beim salzsauren p-Monoamido-phenanthrenchinon angegeben ist.

Das salzsaure p-Diamido-phenanthrenchinon krystallisirt in feinen, rothgelben Nädelchen und kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden, bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden.

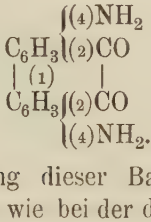
Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

Aus 0,2509 gr Subst. wurden 0,2325 gr AgCl erhalten.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 22,83 %	22,91 %.

Wasser zerlegt das Salz sofort in Säure und Base.

p-Diamido-phenanthrenchinon.



Bei der Darstellung dieser Base in grösserer Menge verfährt man genau so wie bei der des p-Monoamidochinons.

Die Analysen der Substanz führten zu richtigen Zahlenwerthen:

I. 0,2060 gr Subst. verbrannten zu 0,5329 gr CO_2 und 0,0820 gr H_2O.

II. 0,1861 gr Subst. ergaben 0,4816 gr CO_2 u. 0,0773 gr H_2O.

III. 0,2150 gr Subst. lieferten 23,2 cubcm Stickstoff bei 23,0° C. und 755 mm Barometerstand.

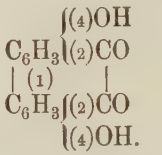
Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 70,58 %	70,53	70,55	—
H = 4,2 „	4,41	4,56	—
N = 11,76 „	—	—	12,07.

Das p-Diamido-phenanthrenchinon krystallisirt aus Alkohol, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, in wunderschönen, schwarzvioletten Nadeln, welche bei 300° C. noch nicht schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Aether schwerlöslich. Die Lösungen haben zum Unterschiede von

denjenigen des p-Monoamidochinons eine prächtig blaue Farbe.

Natriumdisulfitlösung nimmt die Base leicht auf; durch Säuren werden aus dieser Auflösung die Salze des Diamidohydrochinons abgeschieden.

p-Dioxy-phenanthrenchinon.



So wenig Schwierigkeiten die Ueberführung des Monoamidochinons in das entsprechende Oxychinon bereitet, insofern es dabei gar nicht darauf ankommt, mit Lösungen von ganz bestimmter Concentration zu arbeiten und es auch auf die Ausbeute an reinem Oxykörper gar keinen Einfluss hat, wenn man das Nitrit in einigem Ueberschuss zusetzt, so sehr ist man bei der Darstellung des p-Dioxy-phenanthrenchinons an ein Einhalten ganz bestimmter Vorschriften gebunden, wenn man bei befriedigenden Ausbeuten ein reines Produkt erhalten will. Ist die Verdünnung der sauren Flüssigkeit indess die richtige und hat man für die möglichst feine Vertheilung der Base die nöthige Sorge getragen, so erhält man beim Vermischen mit der Nitritlösung, welche keinenfalls mehr als die berechnete Menge an salpetrigsaurem Natron enthalten darf, auch hier eine klare, gelbe Lösung, welche nach kurzem Aufkochen, das reine Dioxyphenanthrenchinon in fast theoretischer Menge ausscheidet.

Man verfährt dabei folgendermassen:

Je 1 gr p-Diamidophenanthrenchinon wird mit 10 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Wasser und 1 Theil Säure) oder concentrirter Salzsäure zu einem feinen Schlamm verrieben, alsdann in ein Becherglas gespült und genau mit so viel Wasser verdünnt, dass die rothe Farbe des fein vertheilten Salzes gerade anfängt, in Violett überzugehen, also

genau bis zu dem Punkte, wo die Zerlegung des Salzes in Säure und Base eben beginnt. Unter sorgfältigem Umrühren giesst man jetzt eine Lösung von 0,55 gr Natriumnitrit (berechnet 0,57 gr) in 50 cbcm Wasser in einem dünnen Strahle ein, lässt das Gemisch einige Minuten stehen und filtrirt dann von dem ungelöst gebliebenen violetten Schmutz, dessen Menge nur sehr gering sein darf. Die klare gelbe Lösung wird nun mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt, darauf mit 40 cbcm verdünnter Schwefelsäure versetzt und in einem Kolben rasch bis zum Kochen erhitzt. Von einer ganz geringen Menge ausgeschiedenen Harzes filtrirt man nochmals und erhält alsdann beim Erkalten das Dioxyphenanthrenchinon in feinen, harzfreien, schwarzbraunen, mikroskopischen Nädelchen.

In allen anderen Fällen, wenn die Base nicht fein genug vertheilt, oder die Verdünnung der Flüssigkeiten nicht die erforderliche war und besonders, wenn man mit überschüssigem Nitrit diazotirte, sind die Kryställchen, auch selbst beim Arbeiten mit Eiskühlung, stets mit harzigen Schmieren durchsetzt, von welchen sie weder durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, noch durch Lösen in Alkali oder Natriumbisulfitlösung und Wiederausfällen mit Säuren befreit werden können.

Eine Prüfung der nicht weiter umkrystallisirten Substanz auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Werthe:

I. 0,1730 gr Subst. verbrannten zu 0,4420 gr CO_2 und 0,0559 gr H_2O.

II. 0,1588 gr Subst. verbrannten zu 0,4064 gr CO_2 und 0,0510 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_8O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,0 %	69,65 %	69,76 %
H = 3,33 „	3,58 „	3,52 „

Die Lösung des diazotirten p-Diamido-phenanthrenchinons gibt mit Naphtolen und deren Sulfosäuren ähnlich gefärbte Verbindungen wie das Diazid des Monoamidochinons. Namentlich schön ist die Combination mit β-Naphtol-

α-monosulfosäure, der Bayer'schen Sulfosäure. Dieselbe ist ein in Wasser leicht löslicher Farbstoff, der Seide und Wolle ächt blauroth färbt.

Eigenschaften und Verhalten des p-Dioxy-phenanthrenchinons.

Der Körper lässt sich nicht sublimiren und zeigt auch keinen Schmelzpunkt.

In Alkohol und Eisessig ist er in der Wärme schwer löslich, desgleichen in heissem Wasser, in Aether dagegen fast unlöslich. Alle diese Lösungen haben eine rothviolette Farbe.

Die Lösung in Natronlauge ist gelbgrün, die in concentrirter Schwefelsäure braungelb; aus der ersteren scheidet Säure, aus der letzteren Wasser den unveränderten Dioxykörper wieder aus.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des p-Dioxyphenanthrenchinons gegen Ammoniak; damit übergossen, löst er sich zuerst mit prachtvoll grüner Farbe, welche sehr bald in ein beständiges Dunkelblau umschlägt.

Natriumbisulfitlösung nimmt das Dioxychinon mit Leichtigkeit auf; Säuren scheiden es wieder unverändert aus.

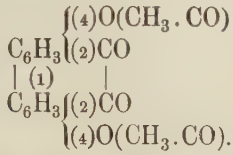
Mit Phenylhydrazin entsteht ein Condensationsprodukt, das demjenigen des p-Monoxy-phenanthrenchinons mit diesem Körper durchaus ähnlich ist.

Mit Anilin wurde keine Reaction wahrgenommen.

Da in dem p-Dioxy-phenanthrenchinon der erste Phenanthrenabkömmling vorlag, welcher mit Alizarin und den anderen Dioxy-anthrachinonen isomer ist, war die Prüfung desselben auf event. färbende Eigenschaften natürlich von ganz besonderem Interesse.

Allein: alle in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben ein negatives Resultat; das p-Dioxy-phenanthrenchinon färbt Seide, Wolle oder Baumwolle weder direct, noch durch Zuhülfenahme der verschiedensten Beizen und ist also wie das p-Monoxy-phenanthrenchinon kein Farbstoff.

p-Diacetoxy-phenanthrenchinon.



Zur Darstellung dieser Acetylverbindung wurden die weniger rein ausgefallenen Präparate vom p-Dioxychinon verwandt. Kocht man dieselben einige Zeit mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid, so erstarrt beim Erkalten fast die ganze Flüssigkeit zu einer gelbrothen Krystallmasse, aus welcher man durch Umkrystallisiren aus Alkohol den obigen Körper in prächtig goldglänzenden, gelbrothen Nädelchen erhält.

Dieselben schmelzen bei 215—220° unter Zersetzung.

Eine Verbrennung lieferte gut stimmende Zahlen:

0,1577 gr Subst. ergaben 0,3850 gr CO_2 und 0,0549 gr H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$:	Gefunden:
C = 66,66%	66,57%
H = 3,70%	3,86%.

Die Hauptresultate vorstehender Untersuchung kurz zusammengefasst sind folgende:

I. p-Mono- und p-Dinitrophenanthrenchinon lassen sich durch Reduction mit Zinn und Salzsäure leicht in die entsprechenden Amidoderivate des Phenanthrenchinons überführen.

Verglichen mit den bekannten Amidoanthrachinonen ist p-Monoamido-phenanthrenchinon dem m-Amidoanthrachinon [1]) und p-Diamido-phenanthrenchinon dem o-Diamidoanthrachinon [2]) oder Alizarindiamid am ähnlichsten.

---

1) Perger, Berl. Ber. 12, 1567 vergl. Bourcart Berl. Ber. 12 1418 und Bl. soc. chim. 33, 264.

2) Perger, J. pr. Chem. [2] 18, 133.

Von den beiden theoretisch möglichen und auch bekannten Monoamido-anthrachinonen, welche beide rothe Krystalle darstellen, gibt nur die Metaverbindung mit Säuren Salze, und von den bis jetzt dargestellten Diamido-anthrachinonen löst sich zwar ausser dem Alizarindiamid auch das β-Diamido-anthrachinon [1]) in Säuren auf; jenes aber gleicht dem p-Diamido-phenanthrenchinon ausserdem noch in der Farbe und liefert ebenso wie der entsprechende Phenanthrenabkömmling mit Alkohol eine blaue Lösung.

Die Salze der genannten Amidoanthrachinone werden durch Wasser gleichfalls sofort zerlegt.

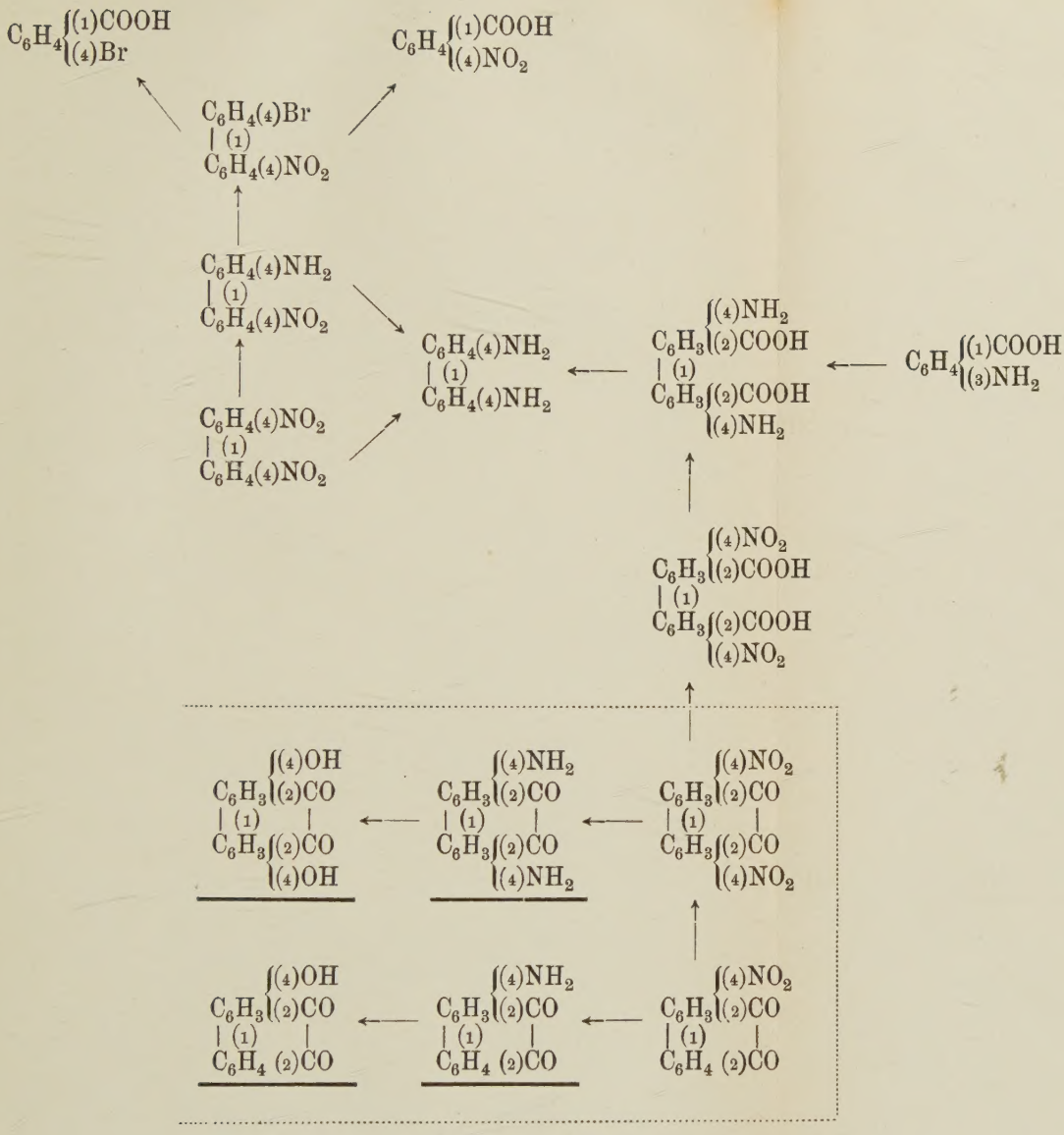
II. p-Mono- und p-Diamido-phenanthrenchinon können durch die Diazoverbindungen glatt in p-Mono- und p-Dioxyphenanthrenchinon umgewandelt werden.

Die Thatsache, dass p-Monoxy-phenanthrenchinon und ebenso auch das Phenanthrolchinon von Siemienski's keine Farbstoffe sind, fällt im Vergleich mit m-Oxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon nicht weiter auf; beim p-Dioxy-phenanthrenchinon kann der Mangel an färbenden Eigenschaften entweder dadurch eine Erklärung finden, dass in dem Molekül des mit dem Anthrachinon isomeren Phenanthrenchinons überhaupt kein sogenannter Chromophor vorhanden ist, oder dadurch, dass in dem vorliegenden Dioxykörper die relative Stellung der beiden Hydroxyle zu den Chinongruppen nicht derjenigen entspricht, welche bei allen färbenden Oxyanthrachinonen als die „Alizarinstellung" bezeichnet wird.

Das der Arbeit beigegebene Schema soll die grundlegenden Untersuchungen von G. Schultz über die Constitution der Phenanthrenabkömmlinge veranschaulichen, zu welchen meine Ausgangskörper in engster Beziehung stehen und zugleich zeigen, wie die von Schultz gewonnenen Resultate unmittelbar benutzt werden konnten zur Erkenntniss der Constitution der neu dargestellten Verbindungen.

---

1) Schmidt, J. pr. Chem. [2] 9, 266.



Von den neuen Phenanthrenderivaten sind nur die wichtigsten eingezeichnet; dieselben sind unterstrichen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Peter Johann Georg Meyer, katholischer Confession, Sohn des Werkmeisters Peter Meyer und Gertrud geb. Grünenwald, am 19. April 1860 zu Crefeld. Meine Eltern wurden mir leider vor mehreren Jahren durch den Tod entrissen.

Nach Besuch der höheren Bürgerschule (jetzt Gymnasium) zu Crefeld und der Königlichen Gewerbeschule ebendaselbst bestand ich an letzterer Anstalt im Herbst 1878 das Abiturientenexamen. Ich studirte darauf Naturwissenschaften, speciell Chemie, auf den technischen Hochschulen zu Aachen und Berlin und auf den Universitäten Bonn und München. Durch eine schwere Erkrankung im Herbst 1879 erlitten meine Studien eine unliebsame, grosse Unterbrechung. Zu Ostern 1883 wurde ich nach kurzer praktischer Thätigkeit Assistent des Herrn Prof. Dr. Liebermann an der Königlichen technischen Hochschule zu Berlin. Diese Stellung verliess ich Ostern 1884, um in Bonn meine Studien zum Abschluss zu bringen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten:

In Aachen: Hattendorff, Hermann, Intze, Krohn, Landolt, Ritter, Wüllner.

In Berlin: Hirschwald, Liebermann, Paalzow, Rammelsberg, Römer, Vogel, Weber, Weeren.

In Bonn: Anschütz, v. Hanstein, Hintze, Kekulé, v. Lasaulx, Lipschitz, Neuhäuser, Schaaffhausen, Troschel, Wallach.

In München: Baeyer, O. Fischer, Königs.

Allen diesen hochverehrten Herren, besonders aber Herrn Geh. Regierungsrath Prof. Dr. Kekulé und Herrn Prof. Dr. Anschütz, auf dessen Veranlassung ich die vorliegende Arbeit unternahm, sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.